

DOCKET NO.: 270124US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Wataru NINOMIYA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13708

INTERNATIONAL FILING DATE: October 27, 2003

FOR: CARBON-INSERTION-TYPE PALLADIUM METAL, PALLADIUM CATALYST,
PREPARATION METHOD OF THEM, AND PREPARATION METHOD OF α , β -
UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

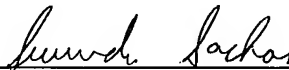
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-312493	28 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13708. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Rec PCT/PTG 12/1370815 #2
PCT/JP02/1370815
14.11.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED	
04 DEC 2003	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-312493
[ST. 10/C]: [JP2002-312493]

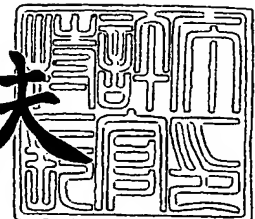
出 願 人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P140574000
【提出日】 平成14年10月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J 23/44
C07C 51/21

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 藤森 祐治

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 二宮 航

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 α 、 β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素含有率が0～300ppmのパラジウム化合物を溶媒に溶解し、得られたパラジウム化合物溶液中のパラジウムを還元する非担持の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒の製造方法。

【請求項2】 前記溶媒が炭素数2～6のカルボン酸類、炭素数3～6のケトン類およびターシャリーブタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む溶媒である請求項1記載の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒の製造方法。

【請求項3】 前記溶媒が水を含む溶媒である請求項2記載の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒の製造方法。

【請求項4】 パラジウムの還元に使用する還元剤が、プロピレン、イソブテン、1-ブテンおよび2-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～3記載の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか記載の方法で製造された α 、 β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒。

【請求項6】 請求項5記載の触媒を用いて液相中でオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化する α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 α 、 β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒、 α 、 β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒の製造方法、液相中でオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化する α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

液相中でオレフィンまたは α ， β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化して α ， β -不飽和カルボン酸を製造する方法は、従来から盛んに研究されている。例えば、特許文献1にはモリブデン化合物の水溶液とパラジウム触媒を用いて液相中でオレフィンを分子状酸素で酸化して α ， β -不飽和アルデヒドおよび α ， β -不飽和カルボン酸を製造する方法が記載されている。また特許文献1には、パラジウム触媒の原料として、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、酸化パラジウムを用いてもよいこと、触媒の形態は担持触媒に限られないことが記載されている。

【0003】

発明者の検討によれば、触媒の原料である塩化パラジウムはもちろんのこと、酢酸パラジウム等のパラジウム化合物には通常300ppm越える塩素が含まれていることが判明した。

【0004】

【特許文献1】 特開昭56-59722号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献1の実施例欄には、パラジウム触媒は単独では反応成績が充分ではないことが示されている。そのため、特許文献1の発明では、パラジウム触媒だけでなくモリブデン化合物の水溶液を共存させて反応を行っているのである。

【0006】

したがって、本発明は液相中でオレフィンまたは α ， β -不飽和アルデヒドから高収率で α ， β -不飽和カルボン酸を製造できる触媒、その触媒の製造方法、およびその触媒を用いた α ， β -不飽和カルボン酸の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、塩素含有率が0～300ppmのパラジウム化合物を溶媒に溶解し

、得られたパラジウム化合物溶液中のパラジウムを還元する非担持の α , β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒の製造方法である。

【0008】

パラジウム化合物を溶解する溶媒としては、炭素数2～6のカルボン酸類、炭素数3～6のケトン類およびターシャリーブタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む溶媒が好ましい。この溶媒にはさらに水を含んでいることが好ましい。

【0009】

パラジウムの還元に使用する還元剤としては、プロピレン、イソブテン、1-ブテンおよび2-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

【0010】

また本発明は、前記方法で製造された α , β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒である。

【0011】

さらに本発明は、前記触媒を用いて液相中でオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化する α , β -不飽和カルボン酸の製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の方法で製造される非担持の α , β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒は、例えば、液相中でオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化する α , β -不飽和カルボン酸の製造方法で使用されるものである。

【0013】

本発明の触媒の製造方法でパラジウム原料として使用するパラジウム化合物は、塩素含有率が0～300ppmのものである。塩素含有率の下限については、低ければ低いほど良く、塩素含有率の上限については、200ppm以下が好ましく、150ppm以下がより好ましく、100ppm以下が特に好ましい。パ

ラジウム化合物としては、例えば、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、ビスアセチルアセトナートパラジウム等のパラジウム塩、酸化パラジウム等のパラジウム酸化物等が挙げられ、中でもパラジウム塩が好ましく、特に酢酸パラジウムが好ましい。ただし、市販されている工業グレードのパラジウム化合物の塩素含有率は300ppmを越えている。そのため、パラジウム原料の選定に際しては、十分な注意を払う必要がある。また、市販のパラジウム化合物から調製した塩素含有率が300ppm以下のパラジウム化合物をパラジウム原料として使用してもよい。

【0014】

本発明の触媒の製造方法では、パラジウム化合物を溶媒に溶解してパラジウム化合物溶液とする。この溶媒としては、炭素数2～6のカルボン酸類、炭素数3～6のケトン類およびターシャリーブタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機化合物を含む溶媒が好ましい。炭素数2～6のカルボン酸類としては、例えば、n-吉草酸、酢酸、プロピオン酸等が挙げられる。炭素数3～6のケトン類としては、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。中でもn-吉草酸が特に好ましい。

【0015】

パラジウム化合物を溶解する前記溶媒には、水が含まれていることが好ましい。溶媒中の水の量は特に限定されないが、その下限については、前記の有機化合物と水の合計重量に対して5%以上が好ましく、8%以上がより好ましく、10%以上が特に好ましい。また、水の量の上限については、前記の有機化合物と水の合計重量に対して50%以下が好ましく、30%以下がより好ましく、15%以下が特に好ましい。

【0016】

目的の触媒にパラジウム以外の金属を含有させる場合は、溶液にはパラジウム化合物に加えてパラジウム以外の金属化合物を溶解させておく。その場合、パラジウム以外の金属化合物に含まれる塩素化合物は少ないほど好ましい。

【0017】

パラジウム化合物溶液中のパラジウム化合物濃度は特に限定されないが、その

下限については、0.2重量%以上が好ましく、0.5重量%以上がより好ましい。また、パラジウム化合物濃度の上限については、10重量%以下が好ましく、4重量%以下がより好ましい。この溶液の塩素濃度は5 ppm以下が好ましく、3 ppm以下がより好ましい。

【0018】

次いで、パラジウム化合物溶液中のパラジウムを還元し、金属パラジウムを析出させる。このとき、溶液中には触媒の担体となる物質を実質的に存在させない。

【0019】

還元に使用する還元剤は特に限定されないが、例えば、ヒドラジン、ホルマリン、水素化ホウ素ナトリウム、水素、蟻酸、蟻酸の塩、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等が挙げられるが、中でも、プロピレン、イソブチレン、1-ブテンおよび2-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

【0020】

還元剤が気体の場合、パラジウムの還元操作はオートクレープ等の加圧装置で行うことが好ましい。その際、加圧装置の内部は還元剤で加圧する。還元温度は特に限定されないが、好ましくは0～150℃、より好ましくは0～90℃である。

【0021】

還元処理により生成した非担持パラジウム触媒またはパラジウム含有触媒（以下、両者をまとめて単に触媒という。）は、適宜溶媒で洗浄し、遠心分離やろ過等の固液分離手段により溶媒から分離する。分離された触媒は適宜乾燥される。乾燥方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。

【0022】

触媒は、 α 、 β -不飽和カルボン酸の製造反応に供する前に、活性化してもよい。活性化の方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。活性化の方法としては水素気流中の還元雰囲気下で加熱する方法が一般的である。

【0023】

次に本発明の触媒を用いて α , β -不飽和カルボン酸を製造する方法について説明する。 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法としては、液相中でオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化する方法（以下、液相酸化ともいう。）が好ましい。

【0024】

液相酸化の原料であるオレフィンとしては、例えば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等が挙げられる。また、原料である α , β -不飽和アルデヒドとしては、例えば、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド（ β -メチルアクロレイン）、シンナムアルデヒド（ β -フェニルアクロレイン）等が挙げられる。

【0025】

液相酸化で製造される α , β -不飽和カルボン酸は、原料がオレフィンの場合、オレフィンと同一炭素骨格を有する α , β -不飽和カルボン酸である。また、原料が α , β -不飽和アルデヒドの場合、 α , β -不飽和アルデヒドのアルデヒド基がカルボキシル基に変化した α , β -不飽和カルボン酸である。具体的には、原料がプロピレンまたはアクロレインの場合、得られる α , β -不飽和カルボン酸はアクリル酸である。また、原料がイソブチレンまたはメタクロレインの場合、得られる α , β -不飽和カルボン酸はメタクリル酸である。

【0026】

本発明の触媒は、プロピレンまたはアクロレインからアクリル酸、イソブチレンまたはメタクロレインからメタクリル酸を製造する液相酸化に好適である。

【0027】

原料のオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドには、不純物として飽和炭化水素および低級飽和アルデヒド等が少々含まれていてもよい。

【0028】

反応に用いる分子状酸素源には、空気が経済的であるが、純酸素または純酸素と空気の混合ガスを用いることもでき、必要であれば、空気または純酸素を窒素、二酸化炭素、水蒸気等で希釈した混合ガスを用いることもできる。

【0029】

液相酸化に用いる溶媒は特に限定されないが、水；アルコール類；ケトン類；有機酸類；有機酸エステル類；炭化水素類等が使用できる。アルコール類としては、例えば、ターシャリーブタノール、シクロヘキサノール等が挙げられる。ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。有機酸類としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*i*so-酪酸、*n*-吉草酸、*i*so-吉草酸等が挙げられる。有機酸エステル類としては、例えば、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等が挙げられる。炭化水素類としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等が挙げられる。

中でも、炭素数2～6の有機酸類、炭素数3～6のケトン類、ターシャリーブタノールが好ましく、特に酢酸、*n*-吉草酸が好ましい。

【0030】

溶媒は1種の化合物の単独溶媒でも、2種以上の化合物の混合溶媒でもよい。また、アルコール類、ケトン類、有機酸類および有機酸エステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を溶媒として使用する場合は、この化合物と水との混合溶媒とすることが好ましい。その際の水の量は特に限定されないが、混合溶媒の質量に対して通常2～70%、好ましくは5～50%である。溶媒は均一であることが望ましいが、相溶性が高くない溶媒同士を混合した溶媒の場合には、不均一な状態で用いても差し支えない。

【0031】

液相酸化反応は連続式、バッチ式の何れの形式で行ってもよいが、生産性を考慮すると工業的には連続式が好ましい。

【0032】

原料であるオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドの使用量は、溶媒100質量部に対して、通常0.1～20質量部であり、好ましくは0.5～10質量部である。

【0033】

分子状酸素の使用量は、原料であるオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒド1モルに対して、通常0.1～20モルであり、好ましくは0.3～15モル

、特に好ましくは0.5～10モルである。

【0034】

通常、触媒は反応液に懸濁させた状態で使用されるが、固定床で使用してもよい。触媒の使用量は、反応器内に存在する溶媒100質量部に対して、反応器内に存在する触媒として通常0.01～10質量部、好ましくは0.2～6質量部である。

【0035】

反応温度および反応圧力は、用いる溶媒および反応原料によって適宜選択される。反応温度は通常60～200℃であり、好ましくは70～150℃である。また、反応圧力は通常0.5～10MPa（ゲージ圧）であり、好ましくは2～7MPa（ゲージ圧）である。

【0036】

本発明の触媒の製造方法により、高収率で α 、 β -不飽和カルボン酸を製造することができる理由は明確ではないが、塩素含有量の少ないパラジウム原料を用いると、塩素含有量の多いものに比べて触媒の反応溶媒中での分散性が向上するためと推定している。

【0037】

【実施例】

以下、本発明について実施例、比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。下記の実施例および比較例中の「部」は質量部である。塩素はICP発光分析法で定量した。原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。なお、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドの反応率、生成する α 、 β -不飽和アルデヒドの選択率、生成する α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率および収率は以下のように定義される。

【0038】

オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドの反応率（％）

$$= (B/A) \times 100$$

α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率（％） = (C/B) × 100

α 、 β -不飽和カルボン酸の収率（％） = (C/A) × 100

【0039】

ここで、Aは供給したオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドのモル数、Bは反応したオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドのモル数、Cは生成した α 、 β -不飽和カルボン酸のモル数である。

【0040】

[実施例1]

(触媒調製)

88% n-吉草酸/12%水の混合溶液60部に酢酸パラジウム（アルドリッチ社製、純度99.98%品、塩素含有率62ppm）1部を溶解した。この酢酸パラジウム溶液中の塩素含有率は1.0ppmであった。この溶液をオートクレーブに移し、プロピレンを0.5MPaまで導入した後、80℃まで昇温し、その温度で1時間還元を行った。得られたパラジウム微粒子は反応溶媒である8%酢酸/12%水の混合溶液で洗浄、置換してパラジウム触媒とした。

【0041】

(反応評価)

オートクレーブに反応溶媒として88%酢酸/12%水の混合溶液135部を入れ、上記のパラジウム触媒0.5部を添加した。さらに液相酸化の原料としてメタクロレイン1.7部を添加してオートクレーブを密閉し、攪拌しながら90℃まで昇温した。オートクレーブに空気を3.2MPaまで導入した後、メタクロレインの液相酸化を40分間行った。その後、オートクレーブ内を室温まで冷却し、反応液を取り出した。反応液から触媒を分離した反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、メタクロレインの反応率95.5%、メタクリル酸選択率72.4%、メタクリル酸収率69.1%であった。

【0042】

[実施例2]

反応溶媒を88% n-吉草酸/12%水の混合溶媒に代え、反応時にオートクレーブに仕込む反応溶媒の量を120部に変更した以外は、実施例1と同様にし、触媒調製と反応評価を行った。この結果、メタクロレインの反応率91.1%、メタクリル酸選択率72.5%、メタクリル酸収率66.0%であった。

【0043】

[比較例1]

触媒原料のパラジウム化合物を酢酸パラジウム（N. Eケムキャット社製、パラジウム含有率47.7%品、塩素含有率560ppm）に代えた以外は、実施例1と同様にして触媒調製と反応評価を行った。この結果、メタクロレインの反応率65.9%、メタクリル酸選択率21.1%、メタクリル酸収率13.9%であった。なお、酢酸パラジウム溶液中の塩素含有率は9.4ppmであった。

【0044】

[比較例2]

触媒原料のパラジウム化合物を酢酸パラジウム（PMC社製、パラジウム含有率47.6%品、塩素含有率360ppm）に代えた以外は、実施例1と同様にして触媒調製と反応評価を行った。この結果、メタクロレインの反応率57.2%、メタクリル酸選択率26.2%、メタクリル酸収率15.0%であった。なお、酢酸パラジウム溶液中の塩素含有率は6.1ppmであった。

【0045】

【発明の効果】

本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒は、液相中でオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率で製造できる。本発明の触媒は、プロピレンまたはアクロレインからアクリル酸、イソブチレンまたはメタクロレインからメタクリル酸を製造する液相酸化に好適である。

【0046】

また本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法によれば、液相中でオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率で製造できる触媒を得ることができる。

【0047】

さらに本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法によれば、 α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率で製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液相中でオレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドから高収率で α , β -不飽和カルボン酸を製造できる触媒、その触媒の製造方法、およびその触媒を用いた α , β -不飽和カルボン酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 塩素含有率が 0 ~ 300 ppm のパラジウム化合物を炭素数 2 ~ 6 のカルボン酸類、炭素数 3 ~ 6 のケトン類、ターシャリーブタノール等を含む溶媒に溶解し、得られたパラジウム化合物溶液中のパラジウムをプロピレン、イソブテン、1-ブテン、2-ブテン等の還元剤で還元する非担持の α , β -不飽和カルボン酸製造用パラジウム含有触媒の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 2 4 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

住所変更

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
三菱レイヨン株式会社